

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Februar 2001 (22.02.2001)

PCT

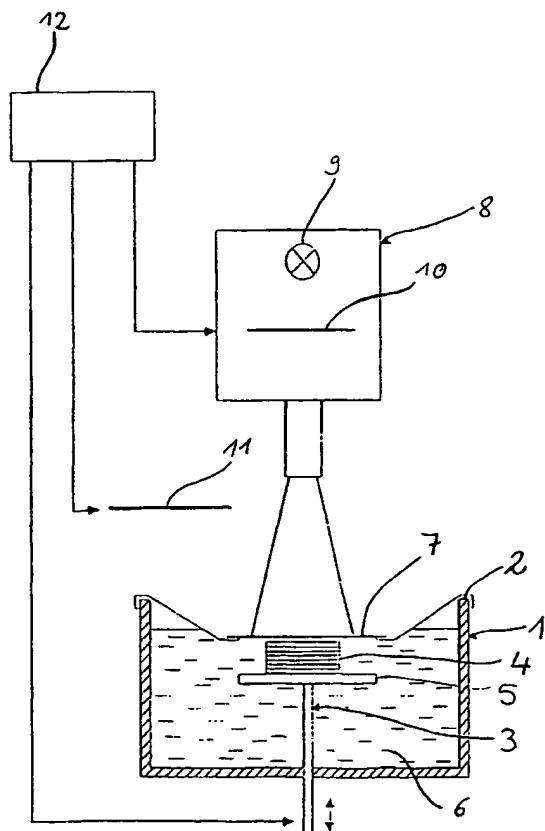
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/12679 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 2/48, 199 50 284.6 19. Oktober 1999 (19.10.1999) DE
A61K 6/083
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07317
- (22) Internationales Anmeldedatum:
28. Juli 2000 (28.07.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 38 463.0 13. August 1999 (13.08.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DELTAMED MEDIZINPRODUKTE GMBH [DE/DE]; Farmstrasse 20a, 64546 Mörfelden-Walldorf (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZIMMERMANN, Michael [DE/DE]; Zehntgasse 10, 65931 Frankfurt (DE).
- (74) Anwälte: PRÜFER, Lutz, H. usw.; Harthausen Strasse 25d, 81545 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COMPOSITION THAT HARDENS WITH VISIBLE LIGHT AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: MIT SICHTBAREM LICHT AUSHÄRTENDE ZUSAMMENSETZUNG UND DEREN VERWENDUNG



(57) Abstract: The invention relates to a composition that can be hardened with visible light, comprising (a) 2-99 wt. % of at least one compound containing acrylate and/or methacrylate groups and/or vinyl- and/or epoxide and/or oxetane groups and/or acryl-epoxy-oligomer groups and/or methacryl-epoxy-oligomer groups, and/or at least one resinous compound with a polymerisable polysiloxane base; (b) 0,01-7 wt. % of at least one initiator, (c) 0-5 wt. % of at least one co-initiator, (d) 0-85 wt. % of one or more modifiers, such as fillers, dyes, pigments, flow improvers, thixotropic agents, polymeric thickeners, oxidising additives, stabilizing agents and retarders.

(57) Zusammenfassung: Es wird eine mit sichtbarem Licht aushärtende Zusammensetzung angegeben, mit (a) 2-99 Gew.-% mindestens einer Verbindung, die Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen, und/oder Vinyl- und/oder Epoxid- und/oder Oxetangruppen und/oder Acryl-Epoxy-Oligomergruppen und/oder Methacryl-Epoxy-Oligomergruppen enthält, und/oder mindestens einer Harzmasse auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane, (b) 0,01-7 Gew.-% mindestens eines Initiators, (c) 0-5 Gew.-% mindestens eines Koinitiators, (d) 0-85 Gew.-% eines oder mehrerer Modifikatoren, wie Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Fließverbesserern, Thixotropiemitteln, polymeren Verdickern, oxidierend wirkenden Zusatzstoffen, Stabilisatoren und Verzögerern.

WO 01/12679 A1



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— *Mit internationalem Recherchenbericht.*

Mit sichtbarem Licht aushärtende Zusammensetzung und
deren Verwendung

Die Erfindung betrifft eine mit sichtbarem Licht aushärtende Zusammensetzung und deren Verwendung in einem formgebenden Verfahren.

Mit sichtbarem Licht aushärtende Kunststoffe sind aus der EP 0 897 710 A2 für die Verwendung bei Dentalprodukten bekannt.

Zudem ist es bekannt, in dem formgebenden Verfahren der Stereolithographie mit UV-Licht aushärtende Kunststoffe zu verwenden.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen verbesserten, im sichtbaren Licht aushärtenden Kunststoff anzugeben, der insbesondere für formgebende Verfahren, wie die Mikrophotoverfestigung, für andere Rapid-Prototyping-Verfahren, wie die Stereolithographie oder für die Herstellung von Dentalprodukten geeignet ist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Zusammensetzung nach Anspruch 1, eine Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 17 bis 20, ein Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 24 bzw. einem Objekt nach Anspruch 25.

Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Weitere Merkmale und Zweckmäßigkeiten ergeben sich aus der folgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen der Erfindung anhand der Figur.

Fig. 1 zeigt eine Vorrichtung für das Verfahren der Herstellung eines dreidimensionalen Objektes mittels Mikrophotoverfestigung aus einem erfindungsgemäßen, unter Einwirkung von sichtbarem Licht aushärtenden Kunststoff.

Im folgenden wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung anhand eines Ausführungsbeispiels ihrer Verwendung, nämlich des Herstellens eines dreidimensionalen Objektes mittels Mikrophotoverfestigung, erläutert.

Wie aus Figur 1 ersichtlich ist, weist die Vorrichtung einen an seiner Oberseite offenen Behälter 1 mit einem oberen Rand 2 auf. In dem Behälter ist ein Träger 3 zum Tragen eines zu bildenden Objektes 4 mit einer im wesentlichen ebenen und horizontal ausgerichteten Bauplattform 5 angeordnet, die mittels einer Höheneinstellvorrichtung in dem Behälter 1 auf und ab verschoben und positioniert werden kann. Der gesamte Behälter 1 ist bis zu einem Niveau unterhalb des oberen Randes 2 mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Form eines flüssigen, im sichtbaren Licht aushärtenden Kunststoffes 6 gefüllt. In einem vorbestimmten Abstand unterhalb des oberen Randes 2 des Behälters 1 ist eine ebene transparente Platte 7 aus einem für sichtbares Licht transparentem Material derart vorgesehen, daß sie, während der Behälter 1 mit dem flüssigen Kunststoff 6 gefüllt ist, um ein vorbestimmtes Maß in den flüssigen Kunststoff 6 eintaucht.

Oberhalb des Behälters 1 ist eine Belichtungseinrichtung 8 mit einer Lichtquelle 9, wie eine Halogen-, Deuterium-, Plasma-,

Quecksilberdampflampe oder ein Laser, zur Erzeugung von sichtbarem Licht in einem Wellenlängenbereich von beispielsweise 350 bis 700 nm vorgesehen. Die Belichtungseinrichtung 8 weist ferner eine Projektionsoptik und eine Maskenerzeugungseinrichtung und eine Maske 10 für die selektive Belichtung einer jeweiligen Schicht des zu bildenden dreidimensionalen Objektes 4 in einem entsprechenden Querschnitt auf. Zwischen der Belichtungseinrichtung 8 und dem Behälter 1 ist eine in den Strahlengang schwenkbare Blende 11 vorgesehen. Ferner ist eine Steuerung 12 vorgesehen, die so ausgebildet ist, daß sie die Blende 11, die Maskenerzeugungseinrichtung 10 und die Höheneinstellvorrichtung des Trägers 3 bzw. der Bauplattform in Abhängigkeit von vorbestimmten Objektdaten steuert.

Bei dem Verfahren zur Herstellung des dreidimensionalen Objektes 4 wird der Behälter 1 mit dem flüssigen, mit sichtbarem Licht aushärtenden Kunststoff 6 gefüllt, und die Bauplattform 5 wird durch die zugehörige Höheneinstellvorrichtung derart verschoben, daß sich zwischen der Oberseite der Bauplattform 5 und der Unterseite der transparenten Platte 7 eine Schicht des flüssigen, mit sichtbarem Licht aushärtenden Kunststoffes 6 in einer vorbestimmten Schichtdicke ausbildet. Danach erfolgt die Belichtung der Kunststoffschicht in einem dem zu bildenden dreidimensionalen Objekt 4 entsprechenden Querschnitt. Anschließend wird die Bauplattform 5 senkrecht nach unten verschoben, um die nächste Schicht des flüssigen lichtaushärtbaren Kunststoffes 6 zwischen der oberen Oberfläche des Objektes 4 und der transparenten Platte 7 auszubilden. Diese Schritte werden sukzessive wiederholt, bis das Objekt 4 in seiner gesamten Höhe ausgebildet ist. Über die Steuerung 12 wird dabei die Maskenerzeugungseinrichtung 10 derart angesteuert, daß die Belichtung mit einer Lichtintensität erfolgt, die ausreicht, die Schicht des flüssigen Kunststoffes 6 zwischen der oberen Oberfläche des Objektes 4 und der transparenten Platte 7 zu durchdringen und mit der darunterliegenden bereits verfestigten Schicht des Objektes 4 zu verbinden.

Der Kunststoff 6 besteht aus einer mit bzw. in sichtbarem Licht aushärtenden Zusammensetzung mit

- (a) 2-99 Gew% mindestens einer Verbindung, die Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen, und/oder Vinyl- und/oder Epoxid- und/oder Oxetangruppen und/oder Acryl-Epoxy-Oligomergruppen und/oder Methacryl-Epoxy-Oligomergruppen enthält, und/oder mindestens einer Harzmasse auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane, insbesondere Ormocere,
- (b) 0,01-7 Gew% mindestens eines Initiators,
- (c) 0-5 Gew% mindestens eines Koinitiators,
- (d) 0-85 Gew% an Modifikatoren, wie Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Fließverbesserern, Thixotropiemitteln, polymeren Verdickern, oxidierend wirkenden Zusatzstoffen, Stabilisatoren und Verzögerern.

Die Verbindung bzw. die Verbindungen des Bestandteils (a) der Zusammensetzung, die Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen enthalten, härten im sichtbaren Licht durch radikalische Polymerisation aus. Besonders geeignet sind folgende vernetzbare und nicht vernetzbare Monomere: Aliphatisches Diurethanmethacrylat, Tetra-ethoxyliertes Bisphenol A Dimethacrylat, aliphatisches Urethanmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, iso-Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Methacrylsäureester mit einer Estergruppe aus 1 bis 13 C-Atomen, Isobornylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, Ethyltriglykoldimethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Hydroxyalkylmethacrylate mit einer Alkylgruppe aus 1 bis 4 C-Atomen, wie z.B. 2-Hydroxyethylmethacrylat, Alkoxyethylmethacrylat mit einer Alkoxygruppe aus 1 bis 4 C-Atomen, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylate, 1,3-Butandiololdimethacrylat, 1,4-Butandiololdimethacrylat, 1,6-Hexandiololdimethacrylat, 1,12-Dodecandiololdimethacrylat, Glycerin-1,3-dimethacrylat, Diurethandimethacrylat, Trimethylolpropantrimethylacrylat.

Die Epoxid- und/oder eine Oxetangruppen enthaltende Verbindung bzw. Verbindungen des Bestandteiles (a) härten unter Einwirkung sichtbaren Lichtes durch kationische Polymerisation aus. Beispiele dafür sind aliphatische oder aromatische Epoxide, cycloaliphatische Epoxide oder Oxetane, wie 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclo-tetrasiloxan, 1,10-Decandiylbis(oxymethylen)bis(3-ethyloxetan), 1,3,5,7,9-Pentakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7,9-pentamethylcyclopentasiloxan, Vinylcyclohexenoxid, Vinylcyclohexendioxid, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat, Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ether; 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyladipat, 3,4-Epoxycyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy(cyclohexanmetadioxan), 1,4-Butandiylbis(oxymethylen) bis (3-ethyloxetan), 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan und/oder Bis-(3,4-Epoxycyclohexylmethyl)adipat, 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3'-4'-epoxycyclohexancarboxylat.

Die Vinylgruppen enthaltende Verbindung bzw. Verbindungen des Bestandteils (a) der Zusammensetzung, wie beispielsweise Monovinylether, Divinylether, Hydroxyvinylether, Aminovinylether, Trivinylether härten radikalisch und kationisch (meist kationisch) durch Licht aus. Beispiele dafür sind Triethylenglycoldivinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, Propenylether von Propylencarbonat, Dodecyl-vinylether, Triethylenglycoldivinylether, Alkyl-vinylether mit einer Alkylgruppe aus 2 bis 18 C-Atomen, Ethylenglycol-monovinylether, Diethylenglycoldivinylether, Butandiol-monovinylether, Butandiol-divinylether, Hexandiol-divinylether, Ethylenglycol-butyl-vinylether, Cyclohexandimethanol-mono- und -divinylether, 2-Ethyl-hexyl-vinylether, Poly-THF-divinylether, Cyclohexyl-vinylether, Tert.-butylvinylether, Tert.-amyl-vinylether, Ethylenglycol-divinylether, Diethylenglycol-monovinylether, Hexandiol-monovinylether, Tetraethylenglycol-divinylether, Trimethylolpropan-trivinylether, Aminopropylvinylether, 2-Diethylaminoethylvinylether.

Die Verbindung bzw. Verbindungen des Bestandteils (a), die Acryl-Epoxy-Oligomergruppen und/oder Methacryl-Epoxy-Oligomergruppen enthält bzw. enthalten, polymerisieren unter Einwirkung sichtbaren Lichts sowohl kationisch als auch radikalisch in Form einer sogenannten Dualhärtung. Die Kombination einer oder mehrerer der oben genannten kationisch polymerisierenden Verbindungen mit einer oder mehreren der oben genannten radikalisch polymerisierenden Verbindungen führt ebenfalls zu der Dualhärtung.

Die Harzmasse bzw. Harzmassen auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane, insbesondere Ormocere enthält bzw. enthalten zum Beispiel Verbindungen wie in den Patenten DE 4133494 C2 oder DE 3903407 A 1 beschrieben. Beispielsweise handelt es sich um eine in Gegenwart von Initiatoren photochemisch oder thermisch härtbare oder selbsthärtende Harzmasse auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane, erhältlich durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Ba, Ti, Zr, Al, Sn, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit, wobei 1 bis 100 Mol-%, auf der Basis monomerer Verbindungen, aus Silanen der allgemeinen Formel(I),



in der die Reste X,Y und R gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl

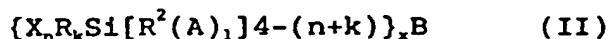
X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, oder NR', mit

R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonan-Rest enthält,

$n = 1, 2$ oder 3 , $m = 1, 2$ oder 3 , mit $n+m \leq 4$,

und/oder aus Silanen der allgemeinen Formel (II),



in der die Reste A, R, R₂ und X gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

A = O, S, PR', POR', NHC(O)O oder NHC(O)NR', mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für 1 = 1 und A = NHC(O)O oder NHC(O)NR') bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoff-Atomen ableitet, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl.

R^2 = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen.

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder NR',, mit

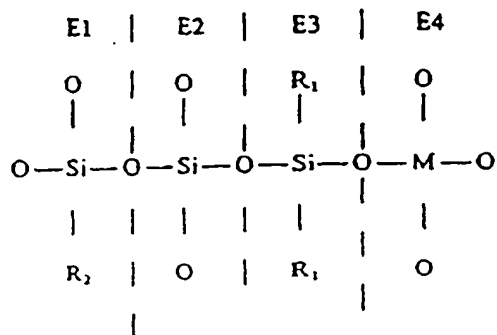
R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl.

$n = 1, 2$, oder 3 , $k = 0, 1$ oder 2 , $l = 0$ oder 1 .

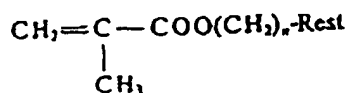
x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' ist, wenn $l = 1$ und A für NHC(O) oder NHC(O)NR' steht,

ausgewählt sind, gegebenenfalls Füllstoffe und/oder copolymerisierbare Monomere enthaltend.

In einem anderen Beispiel ist in der Harzmasse eine aus dem Strukturelement E 2 und mindestens einem der Strukturelemente E 1 und/oder E 3 und/oder E 4 zusammengesetzte Verbindung der allgemeinen Formel



wobei R_1 einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl- oder einen gegebenenfalls CH_3 - C_3H_7 -substituierten Phenylrest, R_2 einen $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_n-$ oder



oder R_1, n 0, 1, 2 oder 3, und M Titan oder Zirkonium bedeutet, enthalten. Das molare Verhältnis des Strukturelements E 2 zu den Strukturelementen E 1 und/oder E 3 und/oder E 4 liegt dabei jeweils zwischen 50:1 und 10:1 oder das molare Verhältnis der Strukturelemente E2:E1:E3:E4 liegt bei etwa 25:1:1:1. Die Polymerisation der Polysiloxane erfolgt radikalisch und/oder kationisch.

Als Bestandteil (b) der Zusammensetzung ist bzw. sind im Falle der radikalischen Härtung eine oder mehrere der folgenden, die Polymerisation initiierenden Verbindungen vorgesehen: Phosphinoxide, Acylphosphinoxide, Diphenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinoxid; Benzoinether, wie Benzoin oder die Benzoin-alkyl-ether; Benzilketale, wie Benzildialkylketal; α -Hydroxyketone; α -Aminoketone; Acetophenone, wie α -Hydroxy-acetophenone, Dialkoxyacetophenone, α -Aminoacetophenone, Benzophenone; Thioxanthone, wie i-Propylthioxanthon; α -Dicarbonylverbindungen, wie Campherchinon; Bisimidazole; Metallocene, wie Titanocene und Ferrocene; Aryl-tert.-butyl-perester; Xanthene; Fluorene; und/oder Fluorone, wie 5,7-Diiodo-3-butoxy-6-fluorone.

Im Falle der kationischen Härtung enthält der Bestandteil (b) der Zusammensetzung als Initiator eine oder mehrere der folgenden Verbindungen: Aryldiazoniumsalze, Arylsulfoniumsalze, Aryliodoniumsalze, Ferroceniumsalze und/oder Phenylphosphoniumbenzophenon-Salze.

Im Falle einer dualhärtenden Verbindung oder Verbindungskombination des Bestandteils (a), ist als Bestandteil (b) eine Kombination einer oder mehrerer der oben genannten, die radikalisch

sche Polymerisation initiierenden Verbindungen mit einer oder mehrerer der oben genannten, die kationische Polymerisation initiierenden Verbindungen vorgesehen. Damit kann die dualhärtende Zusammensetzung und/oder gewünschte Eigenschaften eingestellt werden.

Der Bestandteil (c) kann als Koinitiatoren für die radikalische Härtung eine oder mehrere der folgenden Verbindungen enthalten: Tertiäre Amine, vorzugsweise N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin, N,N-Dialkyl-dialkylanilin und andere strukturverwandte Amine, bevorzugt in Kombination mit Initiatoren wie Benzophenonen und α -Dicarbonylverbindungen, wie Campherchinon; Diaryliodoniumverbindungen, bevorzugt in Kombination mit den Fluoron-Initiatoren; Borate, wie beispielsweise Butyrylcholin-triphenylbutyl-borat und andere strukturverwandte Borate; organische Phosphite; Thioxanthone als Sensibilisator für die α -Aminoacetophenon-Initiatoren.

Als Koinitiatoren des Bestandteils (c) können für die kationische Härtung eine oder mehrere der folgenden Verbindungen vorgesehen sein: Xanthene; Fluorene; Fluorone; α -Dicarbonylverbindungen, wie z. B. Campherchinon als Sensibilisator für die Diaryliodonium-Initiatoren.

Im Falle einer dualhärtenden Zusammensetzung kann zusammen mit entsprechenden Initiatoren des Bestandteils (b) als Bestandteil (c) eine Kombination eines oder mehrerer der oben genannten Koinitiatoren für die radikalische Polymerisation mit einem oder mehreren der oben genannten Koinitiatoren für die kationische Polymerisation, wie z.B. eine Kombination von Fluoronen, Diaryliodoniumsalzen, tert. Aminen und/oder Boraten vorgesehen sein.

Der Bestandteil (d) kann mindestens einen Modifikator enthalten, z.B. mindestens ein Pigment und/oder einen Farbstoff wie beispielsweise Anthrachinon, bevorzugt in einer Menge von 0-3 Gew% enthalten. Der Farbstoff/das Pigment wird auf die eingesetzte Lichtquelle, bzw. deren Emissionsspektrum genau abgestimmt. Das

heißt, setzt man eine andere Lichtquelle ein, muß unter Umständen auch der Farbstoff/das Pigment gewechselt werden.

Als geeigneter Füllstoff des Bestandteils (d) der Zusammensetzung kann mindestens einer der folgenden Stoffe vorgesehen sein: Siliziumdioxid, wie pyrogenes Siliziumdioxid und/oder amorphe Kieselsäure, Aluminiumoxid, Keramik, Quarz, gemahlene Gläser, Splitterpolymerisate, Kieselgele und Mineralien. Zur Verbesserung des Verbundes mit den übrigen Bestandteilen der Zusammensetzung kann der Füllstoff mit einem Silan, wie beispielsweise 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan vorbehandelt sein. Die Korngrößen der anorganischen Füllstoffe betragen üblicherweise 0,01-100µm, bevorzugt 0,01-20µm.

Weiterhin können als Füllstoffe Fasern und Gewebe, wie zum Beispiel Glasfaser, Kohlefaser, Textilfaser, Metallfaser eingebettet werden. Dies beinhaltet Fasern und Gewebe einzeln oder in Band-, Matten-, Schlauch- oder Kordelform oder ein Bündel Endlosfasern. Hierbei spielt es keine Rolle, ob der Füllstoff von vornherein im Kunststoff enthalten ist oder ob der Polymerisationsvorgang unterbrochen wird, um beispielsweise eine Glasfasermatte einzulegen. Enthält die Kunststoffzubereitung den Füllstoff, erhält man abhängig vom Füllstoffgehalt eine flüssige, halbfeste bis feste Paste. Halbfeste bzw. feste Pasten werden abweichend von Fig. 1 mit einem Walzensystem auf die definierte Schichtstärke (z.B. 10 - 150 µm) gebracht. Das Einbringen von Füllstoffen ermöglicht eine Vielzahl von weiteren Einsatzgebieten, wie z.B. dentale, otoplastische sowie gesichts- und knochenchirurgische Anwendungen.

Zudem kann der Bestandteil (d) der Zusammensetzung Stabilisatoren, wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Brenzkatechin und/oder 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, bevorzugt in einer Menge von 0-5 Gew% enthalten.

In der folgenden Tabelle sind Beispiele einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung genannt.

Bestand- -teil	Bezeichnung	Beispiel 1 Gew%	Beispiel 2 Gew%	Beispiel 3 Gew%	Bevorzugter Bereich Gew%
(a)	1,4-Butandiol dimethacrylat	29,0	13	29,5	20 - 40
(a)	Aliphatisches Diurethan- methacrylat	35,1	20	35	10 - 50
(a)	Tetra-ethoxyliertes Bisphenol A Dimethacrylat	-	37,7	-	15 - 45
(a)	Aliphatisches Urethan- methacrylat	30,0	25	30	15 - 45
(d)	Anthrachinon-Farbstoff	1,0	0,3	0,6	0,1 - 1,5
(c)	Tert. Amin	2,0	2,0	2,0	0,3 - 4
(b)	Acylphosphinoxid	1,0	0,1	1,0	0,05 - 1,0
(b)	Fluoron-Initiator	0,5	0,5	0,5	0,05 - 1,5
(c)	Iodoniumsalz	1,4	1,4	1,4	0,1 - 5

Bei Verwendung der im Beispiel 1 angegebenen Zusammensetzung als Kunststoff 6 in dem oben beschriebenen Verfahren können bei Belichtungszeiten von 4-12 Sekunden Aushärtetiefen von 115-211 µm erhalten werden. Damit ergeben sich mit der oben genannten Anordnung Schichtdicken von 55 - 105 µm. Durch Variation der Kunststoffzusammensetzung werden Schichtdicken von 1 - 250 µm erreicht. Dabei wird eine Halogenlampe verwendet.

Die Zusammensetzung wird durch folgende wesentliche Schritte hergestellt: zunächst werden vorgeschriebene Mengen der Initiatoren, Koinitiatoren, Farbstoffe, Pigmente und Stabilisatoren in einem gering viskosen Teil des Bestandteils (a) der Zusammensetzung, wie beispielsweise in dem Monomer Ethylmethacrylat oder Butandiol dimethacrylat gelöst, wobei die entstehende Mischung je nach Löslichkeitsvermögen der verwendeten Bestandteile zwischen 1-36 h bei 20-80°C gerührt werden. Die entstandene Lösung wird anschließend mit dem Rest des Bestandteils (a) der Zusammensetzung in 10-60 Minuten lang gemischt. Zu der entstandenen Lösung werden anschließend gegebenenfalls einer oder mehrere Füllstoffe in kleinen Portionen zugegeben und nach jeder Zugabe intensiv gemischt.

Bei der Herstellung können durch die Wahl der Art und der Menge der Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe und Stabilisatoren der Zusammensetzung physikalische Eigenschaften, wie die Härte bzw. Tiefenhärte einer Schicht, das Elastizitätsmodul, die Farbe, die Schichtstärke und die Haltbarkeit des zu bildenden Objektes beeinflußt und wie benötigt eingestellt werden. Ferner können die Initiatoren und/oder Koinitiatoren in verschiedenen Kombinationen eingesetzt werden, um sie gemäß der Art des formgebenden Verfahrens, der dabei verwendeten Lichtquelle und der gewünschten physikalischen Eigenschaften des damit auszubildenden Objektes zu variieren.

Im Falle einer dualhärtenden Zusammensetzung kann die Paßgenauigkeit des auszubildenden Objektes verbessert werden, da beispielsweise im Vergleich zu einer rein radikalisch härtenden Zusammensetzung der Polymerisationsschrumpf und der störende Einfluß einer Sauerstoff-Inhibitionsschicht verringert wird.

Durch genaues Abstimmen der Zusammensetzung des in dem formgebenden Verfahren verwendeten Kunststoffes auf die verwendete Lichtquelle, die Maske, die Art und/oder die Intensität des eingestrahltten Lichtes kann die Dicke einer in dem formgebenden Verfahren zu härtenden Schicht auf die gewünschte Stärke eingestellt werden. Zudem kann durch Zugabe geeigneter Farbstoffe und/oder durch Variation der Konzentrationen der Initiatoren und/oder Koinitiatoren bzw. durch die Wahl und Kombination eines oder mehrerer Initiatoren und/oder eines oder mehrerer Koinitiatoren die Schichtstärke und die Tiefenhärte über die Polymerisationstiefe und die Polymerisationszeit beeinflußt werden.

Der Kunststoff der oben genannten Zusammensetzung kann in dem oben beschriebenen Verfahren zur Ausbildung eines dreidimensionalen Objektes, das heißt bei einer Mikrophotoverfestigung, wie auch bei anderen Rapid-Prototyping-Verfahren, zum Beispiel beim Lasersintern oder in der Stereolithographie verwendet werden.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist nicht auf die Mikrophotoverfestigung bzw. auf die Rapid-Prototyping-

Verfahren beschränkt. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist vielmehr auch bei anderen formgebenden Verfahren, wie z. B. beim Foliengießen von Kunststoffen, bei der Herstellung von Kunststoffsin-terteilen oder bei der Mikrostrukturierung, wie z. B. bei der Photolithographie in der Halbleitertechnologie einsetzbar. Zudem ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung im dentalen, gesichts- und knochenchirurgischen sowie otoplastischen Bereich zu Herstellung von Inlays, Onlays, Zahnfüllungen, Attachments, Kronen, Brücken, künstlichen Zähnen, Stiftzähnen, Zahnprothesen, Zahnimplantaten, Gesichtsimplantaten, Knochenimplantaten und Hörgeräten (Otoplastik) verwendbar. Demzufolge können sowohl Modelle, als auch individuell angefertigte Einzelprodukte oder seriengefertigte Verkaufsprodukte mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellt werden.

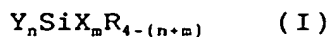
Eine spezifische Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist in der Dentaltechnik bei einem Verfahren zum Herstellen von Kunststoff-Inlays gegeben. Bei dem Verfahren wird zunächst mit einer Kamera in bekannter Weise eine Aufnahme eines zu füllenden Hohlraumes eines Zahn angefertigt und ein Computermodell des in den Hohlraum einzusetzenden Inlays erzeugt. Anschließend wird das Computermodell mittels Software in ebene Schichten zerlegt, wobei die so erzeugten Schichtdaten der Steuerung einer oben beschriebenen Mikrophotoverfestigungsanlage zugeführt, wo das Inlay Schicht für Schicht entsprechend den Schichtdaten aufgebaut wird. Durch die gute Auflösung bei dem Verfahren der Mikrophotoverfestigung lassen sich somit Inlays auf präzise Art herstellen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein wie oben beschriebener Kunststoff verwendet, der durch Zugabe von entsprechenden Farbstoffen/Pigmenten zahnfarben ist.

Alternativ kann das Inlay auch durch Verwendung eines durch einen Füllstoffes des Bestandteils (d) pastenförmigen Kunststoffes hergestellt werden, wobei jede Schicht durch Auswalzen des pastenförmigen Material erzeugt wird. Eine besondere Steifigkeit des hergestellten Inlays läßt sich erzielen, wenn der auszuhärtenden Kunststoffmasse Glasfaserbestandteile zugegeben werden. Alternativ kann auch nach der Aushärtung einer oder

mehrerer Kunststoffschichten eine Glasfasermatte dazwischengelegt werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Mit sichtbarem Licht aushärtende Zusammensetzung enthaltend
 - (a) 2-99 Gew% mindestens einer Verbindung, die mindestens eine Acrylatgruppe und/oder mindestens eine Methacrylatgruppe und/oder mindestens eine Vinylgruppe und/oder mindestens eine Epoxidgruppe und/oder mindestens eine Oxetangruppe und/oder mindestens eine Acryl-Epoxy-Oligomergruppe und/oder mindestens eine Methacryl-Epoxy-Oligomergruppe enthält, und/oder mindestens einer Harzmasse auf der Basis mindestens eines polymerisierbaren Polysiloxans,
 - (b) 0,01-7 Gew% mindestens eines Initiators,
 - (c) 0-5 Gew% mindestens eines Koinitiators,
 - (d) 0-85 Gew% eines oder mehrerer Modifikatoren, wie Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Fließverbesserern, Thixotropiemitteln, polymeren Verdickern, oxidierend wirkenden Zusatzstoffen, Stabilisatoren und Verzögerern.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Harzmasse als polymerisierbares Polysiloxan mindestens ein Ormocer enthalten ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Harzmasse eine in Gegenwart von Initiatoren photochemisch oder thermisch härtbare oder selbsthärtende Harzmasse auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane, erhältlich durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Ba, Ti, Zr, Al, Sn, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Verkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit, wobei 1 bis 100 Mol-%, auf der Basis monomerer Verbindungen, aus Silanen der allgemeinen Formel(I),



in der die Reste X,Y und R gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl

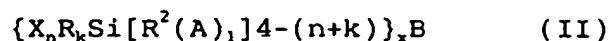
X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, oder NR', mit

R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonan-Rest enthält,

n = 1,2 oder 3, m = 1,2 oder 3, mit $n+m \leq 4$,

und/oder aus Silanen der allgemeinen Formel (II),



in der die Reste A,R,R₂ und x gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

A = O,S,PR',POR', NHC(O)O oder NHC(O)NR', mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für l = 1 und A = NHC(O)O oder NHC(O)NR') bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoff-Atomen ableitet, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R² = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR', mit

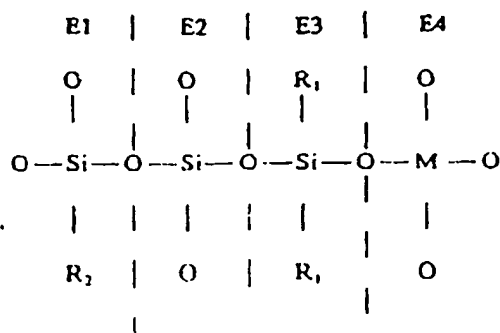
R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

n = 1,2, oder 3, k = 0, 1 oder 2, l = 0 oder 1,

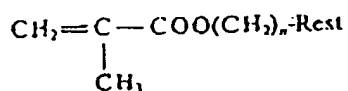
x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' ist, wenn l = 1 und A für NHC(O) oder NHC(O)NR' steht,

ausgewählt sind, gegebenenfalls Füllstoffe und/oder copolymerisierbare Monomere enthaltend.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Harzmasse eine aus dem Strukturelement E 2 und mindestens einem der Strukturelemente E 1 und/oder E 3 und/oder E 4 zusammengesetzte Verbindung der allgemeinen Formel



wobei R₁ einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl- oder einen gegebenenfalls CH₃-C₃H₇-substituierten Phenylrest, R₂ einen CH₂=CH-, CH₂=CHCOO(CH₂)_n- oder



oder R₁, n 0, 1, 2 oder 3, und M Titan oder Zirkonium bedeutet, enthalten ist.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Verbindung des Bestandteils (a) in einer Menge von 10-95 Gew% enthält.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung in einem Wellenlängenbereich von 350-700nm aushärtbar ist.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (a) aliphatisches Diurethanmethacrylat, Tetra-ethoxyliertes Bisphenol A Dimethacrylat, aliphatisches Urethanmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, iso-Propylmethacrylat, Butylmethacrylat,

2-Ethylhexylmethacrylat, Methacrylsäureester, Isobornylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat,

n-Hexylmethacrylat, Ethyltriglykolmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Hydroxyalkylmethacrylate,

2-Hydroxyethylmethacrylat, Alkoxyethylmethacrylat, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylate, 1,3-

Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,12-Dodecandioldimethacrylat, Glycerin-1,3-dimethacrylat, Diurethandimethacrylat, Trimethylolpropantrimethylacrylat, 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan, 1,10-Decandiylbis(oxymethylen)bis(3-ethyloxetan), 1,3,5,7,9-

Pentakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7,9-pentamethylcyclopentasiloxan, Vinylcyclohexenoxid, Vinylcyclohexendioxid, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat, Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ether; 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyladipat, 3,4-Epoxycyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy(cyclohexanmetadioxan), 1,4-Butandiylbis(oxymethylen)bis(3-ethyloxetan), 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan, Bis-(3,4-

Epoxycyclohexylmethyl)adipat, Monovinylether, Divinylether, Hydroxyvinylether, Aminovinylether, Trivinylether, Triethylenglycoldivinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, Propenylether von Propylencarbonat, Dodecyl-vinylether, Triethylenglycoldivinylether, Alkyl-vinylether, Ethylenglycol-monovinylether, Diethylenglycoldivinylether, Butandiol-monovinylether, Butandiol-divinylether, Hexandiol-divinylether, Ethylenglycol-butylvinylether, Cyclohexandimethanol-mono- und -divinylether, 2-Ethyl-hexyl-vinylether, Poly-THF-divinylether, Cyclohexylvinylether, Tert.-butyl-vinylether, Tert.-amyl-vinylether, Ethylenglycol-divinylether, Diethylenglycol-monovinylether, Hexandiol-monovinylether, Tetraethylenglycol-divinylether, Trimethylolpropan-trivinylether, Aminopropylvinylether und/oder 2-Diethylaminoethyl-vinylether enthält.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (b) für eine radikalische Härtung Phosphinoxide, Benzoinether, Benzilketale, Acetophenone, Benzophenone, Thioxanthone, α -Dicarbonylverbindungen, Bisimidazole, Metallocene, Aryl-tert.-butyl-perester und/oder Fluorone, für eine kationische Härtung Aryldiazoniumsalze, Arylsulfoniumsalze, Aryliodoniumsalze, Ferroceniumsalze und/oder Phenylphosphonium-benzophenon-Salze oder eine Mischung davon enthält.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Phosphinoxid Diphenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinoxid, als Benzoinether Benzoin und/oder Benzoin-alkyl-ether, als Benzilketale Benzildialkylketale, als Acetophenone α -Hydroxy-acetophenone, Dialkoxyacetophenone und/oder α -Aminoacetophenone, als Thioxanthon i-Propylthioxanthon, als α -Dicarbonylverbindung Campherchinon, als Metallocene Titanocene und/oder Ferrocene, als Fluorone 5,7-Diiodo-3-butoxy-6-fluorone enthalten sind.

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (c) für eine radikalische Härtung tertiäre Amine, Diaryliodoniumverbindungen, Borate, organische Phosphite und/oder Thioxanthone, für eine kationische Härtung Xanthene, Fluorene, Fluorone und/oder α -Dicarbonylverbindung oder eine Mischung davon enthält.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als tert. Amin N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin, N,N-Dialkyl-alkyl-anilin und/oder andere struktur-

verwandte Amine, als Borate Butyrylcholin-triphenylbutyl-borat und/oder andere strukturverwandte Borate enthalten sind.

12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (d) einen Anthrachinon-Farbstoff enthält.

13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (d) als Füllstoff Siliziumdioxid, pyrogenes Siliziumdioxid, amorphe Kieselsäure, Aluminiumoxid, Keramik, Quarz, gemahlenes Glas, Splitterpolymerisat, Kieselgel, Mineralien, Fasern und/oder Gewebe enthält.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Fasern und/oder Gewebe Glasfasern, Kohlefasern, Textilfasern und/oder Metallfasern einzeln oder in Band-, Matten-, Schlauch- oder Kordelform oder in Form eines Bündels Endlosfasern enthalten sind.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß einer oder mehrere der enthaltenen Füllstoffe silanisiert sind.

16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (d) Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Brenzkatechin, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol enthält.

17. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in einem formgebenden Verfahren.

18. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von Modellen, individuell gefertigten Einzelprodukten und seriengefertigten Verkaufsprodukten.

19. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in einem Verfahren der Mikroverfestigung, des Rapid-Prototypings, des Foliengießens, der Herstellung von Kunst-

stoffsinterteilen, der Mikrostrukturierung, der Photolithographie, der Herstellung von Dentalprodukten, der Herstellung von chirurgischen Implantaten und/oder der Herstellung von otoplastischen Produkten.

20. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in einem Verfahren zum Herstellen eines dreidimensionalen Objektes durch aufeinanderfolgendes selektives Verfestigen von Schichten der Zusammensetzung an dem Querschnitt des Objekts entsprechenden Stellen unter Einwirkung von sichtbarem Licht.

21. Verfahren zum Herstellen einer Zahnfüllung durch aufeinanderfolgendes schichtweises Verfestigen einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, an dem Querschnitt der Füllung in der jeweiligen Schicht entsprechenden Stellen.

22. Verfahren nach Anspruch 21,
gekennzeichnet durch die Schritte
a) Erzeugen eines Computermodells der herzustellenden Füllung,
b) Zerlegen des Computermodells in Schichten, die jeweils einem Querschnitt der Füllung entsprechen,
c) Schichtweises Aushärten der Zusammensetzung an dem Querschnitt der Füllung entsprechenden Stellen unter Einwirkung von sichtbarem Licht.

23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß eine pastenförmige Zusammensetzung verwendet wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusammensetzung Glasfaserbestandteile beigemischt werden.

25. Objekt, das durch Aushärten der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 mittels sichtbarem Licht hergestellt ist.

1/1

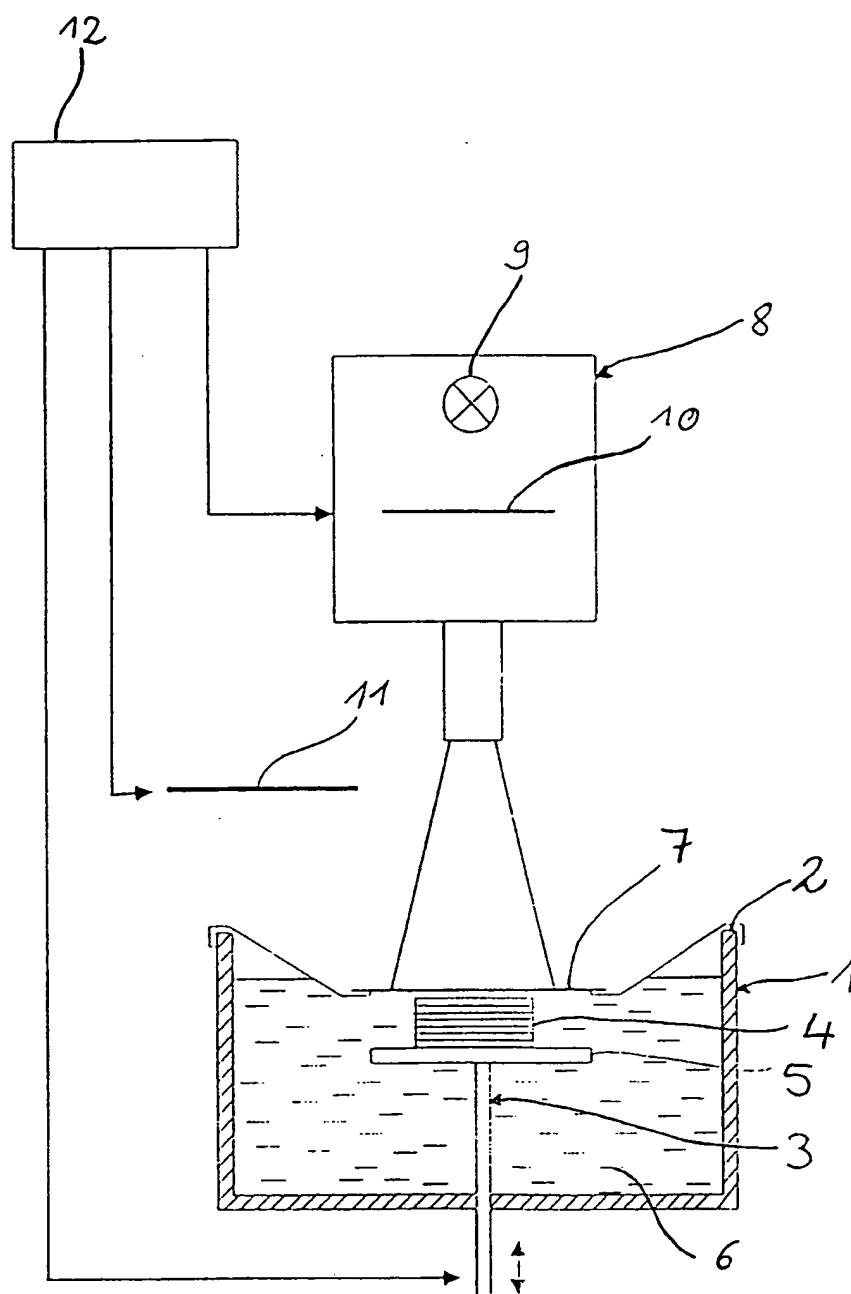


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/07317

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F2/48 A61K6/083

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 897 710 A (ESPE DENTAL AG) 24 February 1999 (1999-02-24) cited in the application claims 1,6,10,13,14; examples 1-20	1,5-10, 13-19,25
X	DE 41 33 494 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 15 April 1993 (1993-04-15) cited in the application claims 1,19-21; examples 17,19	1,3, 17-19,25
X	DE 39 03 407 A (BLENDAX WERKE SCHNEIDER CO) 9 August 1990 (1990-08-09) cited in the application claim 1; examples 1-3	1,2,4, 17-19,25
X	US 5 925 689 A (MACDONALD JEFFREY R H ET AL) 20 July 1999 (1999-07-20) claims 1,6	1,5-7
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 October 2000

Date of mailing of the international search report

07/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HW Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. xtional Application No

PCT/EP 00/07317

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10, 31 October 1997 (1997-10-31) & JP 09 143021 A (KURARAY CO LTD), 3 June 1997 (1997-06-03) abstract -----	1
P, X	WO 00 21488 A (DEGUSSA ;KARLSRUHE FORSCHZENT (DE)) 20 April 2000 (2000-04-20) claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07317

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0897710	A	24-02-1999	DE 19736471 A AU 8083898 A CA 2245548 A CN 1209313 A JP 11130945 A US 6084004 A	25-02-1999 04-03-1999 21-02-1999 03-03-1999 18-05-1999 04-07-2000
DE 4133494	A	15-04-1993	AT 184627 T AU 2767492 A CA 2120490 A,C DE 69230006 D DE 69230006 T DK 643752 T EP 0643752 A ES 2135417 T GR 3031475 T JP 7504157 T PT 100951 A,B WO 9307230 A US 5877232 A	15-10-1999 03-05-1993 15-04-1993 21-10-1999 20-04-2000 20-12-1999 22-03-1995 01-11-1999 31-01-2000 11-05-1995 30-11-1993 15-04-1993 02-03-1999
DE 3903407	A	09-08-1990	AU 641138 B AU 4907590 A CA 2008895 A,C DD 291695 A DE 69018289 D DE 69018289 T DK 381961 T EP 0381961 A ES 2076977 T GR 3015698 T HU 56486 A,B IE 72492 B JP 2288816 A JP 3001218 B KR 179984 B RU 2050846 C US 5112884 A	16-09-1993 09-08-1990 06-08-1990 11-07-1991 11-05-1995 23-11-1995 28-08-1995 16-08-1990 16-11-1995 31-07-1995 30-09-1991 23-04-1997 28-11-1990 24-01-2000 20-03-1999 27-12-1995 12-05-1992
US 5925689	A	20-07-1999	NONE	
JP 09143021	A	03-06-1997	NONE	
WO 0021488	A	20-04-2000	DE 19846556 A AU 6466599 A	13-04-2000 01-05-2000

PCT/EP 00/07317

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 897 710 A (ESPE DENTAL AG) 24. Februar 1999 (1999-02-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,6,10,13,14; Beispiele 1-20 ---	1,5-10, 13-19,25
X	DE 41 33 494 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 15. April 1993 (1993-04-15) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,19-21; Beispiele 17,19 ---	1,3, 17-19,25
X	DE 39 03 407 A (BLENDAX WERKE SCHNEIDER CO) 9. August 1990 (1990-08-09) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele 1-3 ---	1,2,4, 17-19,25
X	US 5 925 689 A (MACDONALD JEFFREY R H ET AL) 20. Juli 1999 (1999-07-20) Ansprüche 1,6 ---	1,5-7

-/--

 Siehe Anhang Patentfamilie

- * & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/11/2000

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07317

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10, 31. Oktober 1997 (1997-10-31) & JP 09 143021 A (KURARAY CO LTD), 3. Juni 1997 (1997-06-03) Zusammenfassung	1
P, X	WO 00 21488 A (DEGUSSA ;KARLSRUHE FORSCHZENT (DE)) 20. April 2000 (2000-04-20) Anspruch 1	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In. tionales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07317

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0897710 A	24-02-1999	DE 19736471 A AU 8083898 A CA 2245548 A CN 1209313 A JP 11130945 A US 6084004 A	25-02-1999 04-03-1999 21-02-1999 03-03-1999 18-05-1999 04-07-2000
DE 4133494 A	15-04-1993	AT 184627 T AU 2767492 A CA 2120490 A,C DE 69230006 D DE 69230006 T DK 643752 T EP 0643752 A ES 2135417 T GR 3031475 T JP 7504157 T PT 100951 A,B WO 9307230 A US 5877232 A	15-10-1999 03-05-1993 15-04-1993 21-10-1999 20-04-2000 20-12-1999 22-03-1995 01-11-1999 31-01-2000 11-05-1995 30-11-1993 15-04-1993 02-03-1999
DE 3903407 A	09-08-1990	AU 641138 B AU 4907590 A CA 2008895 A,C DD 291695 A DE 69018289 D DE 69018289 T DK 381961 T EP 0381961 A ES 2076977 T GR 3015698 T HU 56486 A,B IE 72492 B JP 2288816 A JP 3001218 B KR 179984 B RU 2050846 C US 5112884 A	16-09-1993 09-08-1990 06-08-1990 11-07-1991 11-05-1995 23-11-1995 28-08-1995 16-08-1990 16-11-1995 31-07-1995 30-09-1991 23-04-1997 28-11-1990 24-01-2000 20-03-1999 27-12-1995 12-05-1992
US 5925689 A	20-07-1999	KEINE	
JP 09143021 A	03-06-1997	KEINE	
WO 0021488 A	20-04-2000	DE 19846556 A AU 6466599 A	13-04-2000 01-05-2000